

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-195416

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月21日

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月21日

Technical

(54)【発明の名称】

電池用活物質の製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

H01M 4/58

4/02

10/40

【FI】

H01M 4/58

4/02 C

10/40 Z

【請求項の数】

17

【出願形態】

FD

【全頁数】

5

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 195416

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 2 1 day

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 2 1 day

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF ACTIVE
SUBSTANCE FOR BATTERY

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01M 4/58

4/02

10/40

[FI]

H01M 4/58

4/02 C

10/40 Z

[Number of Claims]

17

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

5

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

JP1999195416A

1999-7-21

特願平9-368015

Japan Patent Application Hei 9 - 368015

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成9年(1997)12月27日

1997 (1997) December 27 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003159

3,159

【氏名又は名称】

[Name]

東レ株式会社

TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Muromachi 2-2-1

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

598009359

598009359

【氏名又は名称】

[Name]

本荘エフエムシーエナジーシステムズ株式会社

HONJO F M C. エナ DI-SYSTEMS KK

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番24号

Osaka Prefecture Osaka City Yodogawa-ku Miyahara 3-5-24

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

高西 慶次郎

Takanishi Kei Jiro

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内

Inside of Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray
Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

疋田 博久

Hikita Hirohisa

【住所又は居所】

[Address]

大阪府寝屋川市仁和寺本町4丁目19番7号
本荘ケミカル株式会社内

Inside of Osaka Prefecture Neyagawa city Hitoshi harmony
Teramoto town 4 -Chome 19 TH7 Honjo Chemical Corp. (DB
69-053-8111) KK

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

松田 良夫

Matsuda Yoshio

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 東レ
株式会社東京事業場内

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Muromachi
2-2-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Tokyo
business center

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

谷川 英次郎

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Tanigawa England Jiro

Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【課題】

低コストかつ高性能な二次電池用活物質の製造方法の提供。

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

[Problems to be Solved by the Invention]

Offer of manufacturing method of low cost and active substance for high performance secondary battery.

【解決手段】

原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1 種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類化合物の混合物であり、化学式 $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ (但し、A はアルカリ土類金属元素、B は Ni を除く少なくとも 1 種以上の遷移金属元素、 $0 < X \leq 0.10; 0 >$)

[Means to Solve the Problems]

starting material compound with transition metal compound, of lithium compound, nickel compound, one kind or more and mixture of alkaline earth compound, the compound which is displayed with Chemical Formula $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ (However, as for A alkaline earth metal element, as for B the transition metal element of at least 1 kind which excludes Ni, as for $0 < X \leq 0.10; 0 >$) of active substance for battery

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1 種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式 $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ (但し、A はアルカリ土類金属元素、B は Ni を除く少なくとも 1 種以上の遷移金属元素からなり、式中 X、Y は、 $0 >$)

[Claim(s)]

[Claim 1]

starting material compound with transition metal compound, of lithium compound, nickel compound, one kind or more and mixture of alkaline earth metal chemical compound, regarding to method which obtains active substance for battery which is displayed with Chemical Formula $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ (However, as for A alkaline earth metal element, as for B to consist of transition metal element of at least 1 kind which excludes Ni, as for X、Y in Formula, as for $0 < X \leq 0.10; 0 >$) which is made feature

【請求項 2】

アルカリ土類金属化合物が、ストロンチウムまたはバリウムのどちらか 1 種、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中の少なくとも 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

[Claim 2]

alkaline earth metal chemical compound, either one of strontium or barium is at least 2 kinds in 1 kind, or magnesium, calcium, strontium and barium and manufacturing method. which is stated in Claim 1 which is made feature

【請求項 3】

[Claim 3]

0

【請求項 4】

0

【請求項 5】

0

【請求項 6】

0

【請求項 7】

-0.05 ≤ a ≤ 0.05 であることを特徴とする請求項 1
または 2 記載の製造方法。

【請求項 8】

-0.02 ≤ a ≤ 0.02 であることを特徴とする請求項 1
または 2 記載の製造方法。

【請求項 9】

-0.08 ≤ b ≤ 0.08 であることを特徴とする請求項 1
または 2 記載の製造方法。

【請求項 10】

-0.04 ≤ b ≤ 0.04 であることを特徴とする請求項 1
または 2 記載の製造方法。

【請求項 11】

原料の一つであるニッケル化合物が β 型水酸化ニッケルであり、かつ平均粒子径が 2~30 μm であることを特徴とする請求項 1~10 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

該連続焼成炉に設置された乾燥空気の導入口付近における該乾燥空気の露点が -25 deg C 以下であることを特徴とする請求項 1~11 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

連続焼成炉内において該乾燥空気が原料混合物の移動方向と対向して流れることを特徴とする請求項 1~12 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

加熱時間が 3~20 時間であることを特徴とする請求項 1~13 いずれかに記載の製造方法。

manufacturing method, > which is stated in Claim 1 or 2
which 0 < X ≤ 0.08 is and makes feature

[Claim 4]

manufacturing method, > which is stated in Claim 1 or 2
which 0 < X ≤ 0.05 is and makes feature

[Claim 5]

manufacturing method, > which is stated in Claim 1 or 2
which 0 < Y ≤ 0.25 is and makes feature

[Claim 6]

manufacturing method, > which is stated in Claim 1 or 2
which 0 < Y ≤ 0.20 is and makes feature

[Claim 7]

- 0.05 ≤ a ≤ 0.05 it is a a ≤ 0.05 and manufacturing method, which is
stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 8]

- 0.02 ≤ a ≤ 0.02 it is a a ≤ 0.02 and manufacturing method, which is
stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 9]

- 0.08 ≤ b ≤ 0.08 it is a b ≤ 0.08 and manufacturing method, which is
stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 10]

- 0.04 ≤ b ≤ 0.04 it is a b ≤ 0.04 and manufacturing method, which is
stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 11]

nickel compound which is a one of starting material the; be
-type nickel hydroxide, at same time average particle diameter
is 2 - 30; μm and manufacturing method, which is stated in
the Claim 1~10 any which is made feature

[Claim 12]

dew point of said dry air in inlet vicinity of dry air which is
installed in said continual sintering furnace - is 25 deg C or
less and manufacturing method, which is stated in Claim
1~11 any which is made feature

[Claim 13]

said dry air opposing with movement direction of raw
material mixture in inside continual sintering furnace,
manufacturing method, which is stated in Claim 1~12 any
which flows and makes feature

[Claim 14]

heating time is 3 - 20 hour and manufacturing method,
which is stated in Claim 1~13 any which is made feature

【請求項 15】

請求項 1~14 いずれかの方法により得られた反応物を室温で解砕し、再び乾燥空気気流の下で、400~900 deg C で加熱した後、得られた化合物を粉砕することを特徴とする製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 記載の 2 度目の加熱温度が 1 度目のそれより高いことを特徴とする請求項 15 記載の製造方法。

【請求項 17】

請求項 15 および 16 記載における解砕および粉砕後の粒度分布において、1 μ m 以下の粒子の数が 2% 以下であることを特徴とする請求項 15 または 16 記載の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低コストかつ高性能な二次電池用活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウムイオン二次電池の急激な需要の伸びにより、更なる高性能化、高容量化の要求が高まっている。

現在リチウムイオン二次電池用正極活物質としては一般的にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)が用いられている。

しかしこの活物質は高コストであることと、理論容量の約 50%しか用いることができないという欠点を有している。

従ってこれに代わり、原料コストがコバルトより安く、かつ高容量なニッケル酸リチウム(LiNiO_2)の実用化に向けて活発な研究が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況から、本発明者等は高性能ニッケル系正極活物質を見いだすべく鋭意検討した結果、アルカリ土類金属および遷移金属の固溶化が極めて効果的であることを見出している(特

[Claim 15]

reaction product which is acquired with method of Claim 1~14 any pulverization is done with room temperature, after again under dry air stream, heating with 400 -900 deg C, compound which is acquired is pulverized manufacturing method. which is made feature

[Claim 16]

manufacturing method. which is stated in Claim 15 where second heating temperature which is stated in Claim 15 is higher than first that and makes feature

[Claim 17]

Quantity of particle of 1 μ m or less is 2% or less in particle size distribution after the pulverization and pulverization in Claim 15 and 16 stating, and Claim 15 which is made feature or manufacturing method. which is stated in 16

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding manufacturing method of low cost and active substance for high performance secondary battery.

[0002]

[Prior Art]

Recently, with extension of sudden demand of lithium ion secondary battery, demand for the further making high performance, capacity increase has increased.

Presently as positive electrode active material for lithium ion secondary battery lithium cobaltate (LiCoO_2) is used generally.

But this active substance has had deficiency that only approximately 50% of thing and theoretical capacity which are a high cost can be used.

Therefore in place of this, raw material cost is cheaper than cobalt, the active research is done at same time destined for utilization of the high capacity lithium nickelate (LiNiO_2).

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

In order that from this kind of condition, this inventor etc discovers the high performance nickel-based positive electrode active material, result of diligent investigation, solid solution conversion of alkaline earth metal and the transition

開平 9-17430)。

しかしながら、その性能は、その製造条件に大きく依存することがわかった。

すなわち、この活物質を合成するに当たり、原料の粒径、原料の混合状態、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気などの微妙な変化により、容量、サイクル特性などの電気化学的性質が大きく変わってしまい、特に大規模製造において活物質性能の再現性に問題があることがわかった。

【0004】

一方、上記の製造条件の中で焼成雰囲気については、コバルトが空気中で目的の LiCoO_2 が得られるのに対し、ニッケルの場合その酸素との結合がコバルトのそれより弱いため、純酸素などの酸化雰囲気下でない場合には3価のニッケルが生成しにくく、結晶成長が不十分なものになってしまうといわれている。

このように酸素雰囲気が必要条件となる合成法は、活物質を大量に製造する際、コストアップの要因となってしまう。

すなわち純酸素雰囲気を実現するには反応炉はバッチ式であるか、連続式を用いた場合でも極端に酸素流量を多くすることが必要となるが、いずれの場合もコストアップ要因となる。

このことはニッケルに最大の長所の一つである低コスト性を損なうことになり、好ましくない。

従って、反応を空気中で行うことができれば、連続炉使用可能となり生産性の大幅な向上が期待でき、それによってより安価な正極活物質の提供が可能となる。

【0005】

このような課題に対する改善策として、特開平 9-213330 号公報において、露点 -20 deg C 以下のガスを焼成炉内容積相当量の 5 倍量を 1 時間以内に供給する、ことが提案されているが、連続焼成炉使用に関する記載はなく、また得られたニッケル系正極活物質のサイクル特性は 50 回で 85% 程の容量保持率であり、満足のいく性能とは言えない。

本発明者等がバッチ式焼成炉、および乾燥空気気流を用い、特開平 9-213330 号公報記載の方法を採用した場合にも同様の結果となり、更なる改善が必要であった。

metal is quite effective, you have discovered, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-17430).

But, as for performance, on manufacturing condition depends understood largely.

When this active substance of namely, is synthesized, capacity, cycle property or other electrochemical character changes largely with mixed state, sintering temperature, sintering time, sintering atmosphere or other fine change of particle diameter, starting material of starting material, is a problem in reproducibility of active substance performance in especially large scale production, understood.

【0004】

On one hand, cobalt in air in above-mentioned manufacturing condition concerning sintering atmosphere, when it is a nickel, vis-a-vis LiCoO_2 of the objective being acquired, because connection with oxygen is weaker than that of cobalt, when it is not under pure oxygen or other oxidative atmosphere, nickel of the trivalent is difficult to form, it is said that crystal growth becomes insufficient ones.

This way synthetic method where oxygen atmosphere becomes necessary condition, when producing active substance in large scale, becomes factor of cost increase.

Namely pure oxygen atmosphere is actualized, reaction furnace is batch type, or oxygen flow is made many extremely even with when continuous system is used it becomes necessary, but in each case becomes cost increase factor.

This comes to point of impairing low cost characteristic which is a one of maximum strength in nickel is not desirable.

Therefore, it reacts in air, if it is possible, it becomes continuous oven usable and be able to expect large improvement of the productivity, compared to offer of inexpensive positive electrode active material becomes possible with that.

【0005】

gas below dew point -20 deg C are supplied 5-fold amount within 1 hour of the sintering furnace internal volume equivalent amount, is proposed as improvement step for this kind of problem, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-213330 disclosure, but there is not statement regarding continual sintering furnace use, with about 85% capacity retention, performance which it is satisfied you cannot call cycle property of nickel-based positive electrode active material which in addition is acquired with 50 times.

When this inventor etc method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-213330 disclosure making use of batch type sintering furnace, and dry air stream, is adopted, it became similar result, further

【0006】

本発明者等がこのような課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、マッフル炉等のバッチ式炉を用い、大気中で合成した場合、活物質の性能面でのばらつきが大きく、満足のいく性能が発現しにくい原因を以下のように推測するに至った。

すなわち、大気中の水分あるいは反応により副生する水分に着目し、これが反応系から速やかに除去されない場合、(1)雰囲気中の水による反応物質からの水分子脱離の阻害、(2)生成物中のリチウムイオンと雰囲気中の水に由来するプロトンの交換反応、によって結晶成長が不十分となり構造的に不安定になると考えた。

このような構造の不安定化は活物質の特にサイクル特性に悪影響を及ぼし、性能の安定化は反応系中の水分の制御にあると推測した。

【0007】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れ、安価な正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

「(1)原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、1 種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式 $\text{Li}_{1-x-a} \text{A}_x \text{Ni}_{1-y-b} \text{B}_y \text{O}_2$ (但し、A はアルカリ土類金属元素、B は Ni を除く少なくとも 1 種以上の遷移金属元素からなり、式中 X、Y は、 $0 < X, Y \leq 1$)」

improvement was necessary.

【0006】

In order that this inventor etc solves this kind of problem, like belowpresuming cause which performance to which as for result of doing diligent investigation, when it synthesizes in atmosphere making use of the muffle furnace or other batch type furnace, scatter in performance aspect of active substance is large, issatisfied is difficult to reveal it reached point of.

You pay attention to moisture which by-production is done with moisture or reaction in namely, atmosphere, when this is not removed rapidly from the reaction system, you thought that with water in (1) atmosphere crystal growth becomes insufficient with lithium ion in midst of obstructing and the(2) product of water molecule removal from reaction substance and and exchange reaction、 of proton which derives in water in atmosphere in structural becomes the unstable.

destabilization of this kind of structure caused adverse effect to especially cycle property of active substance, stabilization of performance presumed that there is control of moisture in reaction system.

【0007】

this invention being something which it tries to cancel deficiency of the above-mentioned Prior Art, in high capacity is superior in charge-discharge cycle, the manufacturing method of inexpensive positive electrode active material is offered makes objective.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

this invention is something which possesses constitution below in order to solve above-mentioned problem.

"(1) starting material compound with transition metal compound、 of lithium compound、 nickel compound、 one kind or more and mixture of alkaline earth metal chemical compound, regarding to method which obtains active substance for battery which is displayed with Chemical Formula $\text{Li}_{1-x-a} \text{A}_x \text{Ni}_{1-y-b} \text{B}_y \text{O}_2$ (However, as for A alkaline earth metal element, as for B to consist of transition metal element of at least 1 kind which excludes Ni, as for X、Y in Formula, as for $0 < X, Y \leq 1$)

THIS PAGE BLANK (USPTO)